

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年9月7日 (07.09.2001)

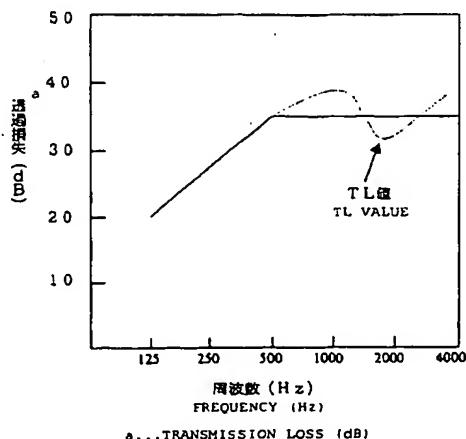
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/64598 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C03C 27/12, C08L 29/14, C08K 5/103
Yoshio) [JP/JP]. 清水慎郎 (SHIMIZU, Chikao) [JP/JP];
〒528-8585 滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01620
- (22) 国際出願日: 2001年3月2日 (02.03.2001) (74) 代理人: 安富康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒532-0011
大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル
Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AU, BR, CA, KR, MX, SG, US, ZA.
- (30) 優先権データ:
特願2000-57419 2000年3月2日 (02.03.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 遠山清文 (TOYAMA, Kiyofumi) [JP/JP]. 青島嘉男 (AOSHIMA, 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INTERLAYER FILM FOR LAMINATED GLASS AND LAMINATED GLASS

(54) 発明の名称: 合わせガラス用中間膜及び合わせガラス



(57) Abstract: An interlayer film for laminated glasses which prevents a decrease in TL value by lessening a coincidence effect and is highly effective in sound insulation in a wide temperature range. The interlayer film comprises: a polyacetal resin blend which comprises a polyacetal resin having an average degree of polymerization of 1,000 to 3,000 and a polyacetal resin having an average degree of polymerization of 3,000 to 5,000 and which has a degree of acetalization of 60 to 85 mol% and an acetyl group content of 8 to 30 mol%; and a plasticizer. The interlayer film, when examined for dynamic viscoelasticity, gives a temperature dependence of loss tangent in which the lowest-temperature side maximum of loss tangent appears at 30°C or lower.

WO 01/64598 A1

[続葉有]

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

1

明細書

合わせガラス用中間膜及び合わせガラス

技術分野

- 5 本発明は、耐湿性能、高温下での耐板ズレ性と耐発泡性、取扱性能に優れ、しかも優れた遮音性能を有し、更には遮熱性、電磁波透過性に優れた合わせガラス用中間膜及び合わせガラスに関する。

背景技術

- 10 一般に、一对のガラス板間に中間膜が挟着されてなる合わせガラスは、破損時に破片が飛散せず安全性に優れているため、例えば自動車等の交通車両の窓ガラスや建築物の窓ガラス等に広く用いられている。

- こうした合わせガラス用の中間膜のうち、可塑剤の添加により可塑化されたポリビニルブチラール樹脂からなる中間膜は、ガラスとの優れた接着性、強靱な引っ張り強度及び高い透明性を兼ね備えており、この中間膜を用いて得られる合わせガラスは、特に、車両用窓ガラスとして好適である。

- 一般に、遮音性能は、周波数の変化に応じた透過損失量として示され、その透過損失量は、JIS A 4708では、図1中に実線で示すように、500Hz以上において遮音等級に応じてそれぞれ一定値で規定されている。ところで、
20 ガラス板の遮音性は、図1中に波線で示すように、2000Hzを中心とする周波数領域ではコインシデンス効果により著しく低下する。

図1中の波線の谷部がコインシデンス効果による遮音性能の低下に相当し、所定の遮音性能を保持しないことを示す。

- ここで、コインシデンス効果とは、ガラス板に音波が入射したとき、ガラス板の剛性と慣性によってガラス面上を横波が伝播して横波と入射音とが共鳴し、その結果音の透過が起こる現象をいう。

従来の合わせガラスは、破片の飛散防止の面では優れているものの、遮音性の面では、2000Hzを中心とする周波数領域において、やはりコインシデンス効果による遮音性能の低下が避けられず、この点の改善が求められている。

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

3

アセタール膜との積層体からなる中間膜が開示されている。

しかしこの中間膜は、J I S A 4 7 0 6 による遮音等級で T s - 3 5 等級を超える遮音性を示さないうえに、遮音性を示す温度範囲が限定されており、広い温度範囲で良好な遮音性能を発揮できない。

- 5 また、すでに、アセタール化度が 6 0 ~ 8 5 m o l %、アセチル基量が 8 ~ 3 0 m o l % で、かつ、これらアセタール化度とアセチル基量との合計が 7 5 m o l % 以上であるポリビニルアセタール樹脂と、その樹脂との曇り点が 5 0 ℃ 以下を示す可塑剤とからなる合わせガラス用中間膜が提案されている。この中間膜では、確かに遮音性能と温度変化による性能の変動とは改善されているが、膜物性が柔らかいため、合わせガラスにした際の板ずれ、発泡が起こるという問題点を有していた。
- 10

- 特開昭 5 1 - 1 0 6 1 9 0 号公報には、ガラス転移温度の異なる 2 種以上の樹脂を積層することによって、広い温度領域で制振性を有する構成体を得ることが提案されている。この構成体では、広い温度領域で制振性が改善されることが記載されている。しかし、この構成体が合わせガラスとして必要な遮音性、透明性等を有するという記述はなく、また、この構成体は安全ガラスとして必要な高い衝撃エネルギー吸収性、ガラス破損時の飛散防止性等の要件を満たすものではない。
- 15

- 特開平 4 - 2 5 4 4 4 4 号公報には、アセタール基の炭素数が 6 ~ 1 0 であるポリビニルアセタールと可塑剤からなる膜と、アセタール基の炭素数が 1 ~ 4 であるポリビニルアセタールと可塑剤からなる膜を積層した中間膜が提案されている。この中間膜では、確かに遮音性能の改善効果は認められ、かつ温度変化による遮音性能は大きく変動しないが、これらの効果は未だ充分ではない。
- 20

- このように上記先行技術の中間膜は、適度な膜物性を有し、かつ、広い温度領域で優れた遮音性能を発揮する合わせガラスを構成できるものではなかった。
- 25

発明の要約

本発明は、上記に鑑み、透明性、耐候性、衝撃エネルギー吸収性、ガラスとの接着性等の合わせガラスに必要な基本性能を損なうことなく、また中間膜の成形

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

5

1%以上であることが好ましい。

第2の本発明は、少なくとも1層は、ポリビニルアルコール樹脂(A)及びポリビニルアルコール樹脂(B)が混合されてなるポリビニルアルコール樹脂より得られるポリビニルアセタール樹脂(C)、並びに、可塑剤からなり、ポリビニルアルコール樹脂(A)とポリビニルアルコール樹脂(B)との平均重合度差は500以上であり、ポリビニルアセタール樹脂(C)は、アセタール化度が60～85mol%、アセチル基量が8～30mol%、かつ、アセタール化度とアセチル基量との合計が75mol%以上であるか、又は、少なくとも1層が、ポリビニルアセタール樹脂(D)及びポリビニルアセタール樹脂(E)が混合されてなるポリビニルアセタール樹脂(F)、並びに、可塑剤からなり、ポリビニルアセタール樹脂(D)とポリビニルアセタール樹脂(E)との平均重合度差は500以上であり、ポリビニルアセタール樹脂(F)は、アセタール化度が60～85mol%、アセチル基量が8～30mol%、かつ、アセタール化度とアセチル基量との合計が75mol%以上であることが好ましい。このとき、ポリビニルアルコール樹脂(A)の平均重合度が500～3000であり、ポリビニルアルコール樹脂(B)の平均重合度が3000～5000であること、又は、ポリビニルアセタール樹脂(D)の平均重合度が500～3000であり、ポリビニルアセタール樹脂(E)の平均重合度が3000～5000であることがより好ましい。

第2の本発明は、少なくとも1層は、ポリビニルアセタール樹脂が熱線カット機能を有する金属酸化物微粒子を含有していることが好ましい。

第1及び第2の本発明は、更に、ポリエステルフィルムが積層されてなることが好ましい。

第1及び第2の本発明において、ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルブチラール樹脂であることが好ましい。

少なくとも一対のガラス間に第1及び第2の本発明の合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させてなる合わせガラスもまた、本発明の1つである。

図面の簡単な説明

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

7

第1の本発明で用いられるポリビニルアセタール樹脂(A)は、平均重合度が1000~3000であり、ポリビニルアセタール樹脂(B)は、平均重合度が3000~5000であり、ポリビニルアセタール樹脂(A)とポリビニルアセタール樹脂(B)との平均重合度差は、1500以上である。

- 5 平均重合度が1000~3000のポリビニルアセタール樹脂(A)を用いることにより、得られる合わせガラス用中間膜の遮音性能は、広い温度範囲において、特に、低温域で良好になるが、膜物性は柔らかくなるので、合わせガラスにした際に板ずれ、発泡等が発生する。一方、平均重合度が3000~5000のポリビニルアセタール樹脂(B)を用いると、得られる合わせガラス用中間膜の
- 10 膜物性は硬くなり、合わせガラスにした際の板ずれ、発泡の防止効果は現れるが、高温での粘性が高くなりすぎるので、樹脂の成形性が悪くなる。そのため、上記ポリビニルアセタール樹脂(A)とポリビニルアセタール樹脂(B)との平均重合度差は、1500以上とされる。

- ポリビニルアセタール樹脂(A)とポリビニルアセタール樹脂(B)との平均
- 15 重合度差が1500以上になるような組み合わせで混合されたポリビニルアセタール樹脂(C)を用いることにより、得られる合わせガラス用中間膜は、広い温度領域において優れた遮音性能を有するものとなり、かつ、適度な膜物性を有するので合わせガラスとしたときの板ずれ、発泡等を防止することができる。平均重合度差が1500未満では、得られる合わせガラス用中間膜が、良好な膜物性を有さない。
- 20

- 上記ポリビニルアセタール樹脂(A)とポリビニルアセタール樹脂(B)とを混合する方法としては、例えば、平均重合度の異なるポリビニルアルコール(PVA)を所定量混合した後、アセタール化反応を行い混合ポリビニルアセタール樹脂を得る方法、平均重合度の異なる各PVAより得られた各ポリビニルアセ
- 25 ール樹脂を所定量混合する方法等が挙げられる。

第1の本発明で用いられるポリビニルアセタール樹脂(C)は、アセタール化度が60~85mol%、アセチル基量が8~30mol%、かつ、アセタール化度とアセチル基量との合計が75mol%以上である。

ポリビニルアセタール樹脂は、ビニルアセタール成分とビニルアルコール成分

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

9

オスフェート、イソデシルフェニルフォスフェート等が挙げられる。

上記各種可塑剤の中でも、例えば、トリエチレングリコールジ2-エチルブチレート（3GH）、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート（3GO）、トリエチレングリコールジn-ヘプタノエート（3G7）、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジn-オクタノエート、テトラエチレングリコールジ2-エチルブチレート、テトラエチレングリコールジn-ヘプタノエート、ジヘキシルアジペート、ジベンジルフタレート等が好ましく、より好ましくは、3GH、3GO、3G7等である。上記可塑剤は単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

10 第1の本発明の合わせガラス用中間膜において、ポリビニルアセタール樹脂（C）と可塑剤との組み合わせとしては、ポリビニルアセタール樹脂（C）としてポリビニルブチラール樹脂を用い、可塑剤として3GH、3GO及び3G7からなる群より選択される少なくとも1種を用いる組み合わせが好ましい。

15 上記ポリビニルアセタール樹脂（C）に対する可塑剤の添加量としては特に限定されないが、ポリビニルアセタール樹脂（C）100重量部に対して、可塑剤30～70重量部であることが好ましい。30重量部未満であると、ポリビニルアセタール樹脂の可塑化が不十分となることがある。70重量部を超えると、得られる合わせガラス用中間膜の機械的強度が低減するので耐衝撃性が劣り、合わせガラス用中間膜とガラスとの接着力が不十分となることがある。

20 第1の本発明の合わせガラス用中間膜は、可塑剤100重量部にポリビニルアセタール樹脂（C）8重量部を溶解した溶液の曇り点が、50℃以下である。50℃を超えると、樹脂と可塑剤との相溶性が悪いので、遮音性能を発揮したり、合わせガラスの耐貫通性確保に必要な量の可塑剤の添加が困難となる。好ましくは、30℃以下である。

25 なお、第1の本発明において、曇り点とは、JIS K 2269「原油及び石油製品の流動点並びに石油製品曇り点試験方法」に準拠して測定される曇り点であり、具体的には、可塑剤100重量部に対しポリビニルアセタール樹脂8重量部を溶解して得られる溶液を150℃以上に加熱した後、10～30℃の雰囲気下で放置して温度を降下させたときに、この溶液の一部に曇りが発生し始める

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

11

てきている。これらの場合、合わせガラスのエッジ断面が直接人の目につくことになる。

合わせガラスは高湿度下に曝されると、膜が白くなる吸湿劣化（吸湿白化）が生じる。即ち、エッジ断面が暴露される場合で、この吸湿白化が生じると、美観
5 上大きな問題を起こす。従い、吸湿による白化を抑える、耐湿性能の向上も遮音性を有する膜には必要不可欠な条件となる。

これらのことを念頭に、鋭意検討を行った結果、樹脂膜を形成する樹脂の構造、可塑剤の相溶性、を制御することにより、上記問題点が解決できる知見を得た。

第2の本発明で用いられるポリビニルアセタール樹脂としては特に限定されず、
10 第1の本発明で用いられるものと同様であるが、なかでも、ブチルアルデヒドを加えてアセタール化反応させるポリビニルブチラール樹脂が、樹脂膜の透明性、耐候性、ガラスに対する接着性等がより優れるので好ましい。

第2の本発明で用いられる可塑剤は、上述のとおり、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート（3GO）、テトラエチレングリコールジ-2-
15 エチルヘキサノエート（4GO）、トリエチレングリコールジ-n-ヘプタノエート（3G7）、テトラエチレングリコールジ-n-ヘプタノエート（4G7）に限定される。これら以外の可塑剤を用いると、遮音性能と両立させるためには、試験条件によっては、耐熱性、耐湿性に通常用途では観られなかった不具合が生じる場合もある。上記可塑剤は、単独で用いられてもよく、2種類以上が併用さ
20 れてもよい。

上記可塑剤の添加量は特に限定されないが、ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対し、可塑剤30～70重量部であることが好ましい。30重量部未満であると、ポリビニルアセタール樹脂の可塑化が不十分となることがあり、また、遮音性能も不十分となることが多い。一方、70重量部を超えると、樹脂層及び
25 中間膜の力学物性やガラスに対する接着力が不十分となることがある。

第2の本発明の合わせガラス用中間膜は、動的粘弾性より得られる損失正接の温度依存性において、最も低温側の極大値が示す温度が30℃以下である。

一般に、高分子材料の動的粘弾性測定を行うと、貯蔵弾性率及び損失弾性率の2種類の動的弾性率と、それらの比として損失正接（ $\tan \delta$ ）が得られる。例

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

13

微小振動の歪みの周波数は特に限定されないが、測定のしやすさと測定値の精度から、10 Hz が好適に用いられる。

第2の本発明の合わせガラス用中間膜は、少なくとも1層が、可塑剤とポリビニルアセタール樹脂との混合溶液の曇り点が50℃以下であることが好ましい。

- 5 なお、曇り点は、第1の本発明においてと同様の意味である。曇り点が50℃を超えると、ポリビニルアセタール樹脂と可塑剤との相溶性が良好ではないので、層の遮音性能、特に低温域における遮音性能は向上しにくい。より好ましくは、30℃以下であり、更に好ましくは、20℃以下である。

- 10 第2の本発明の合わせガラス用中間膜は、少なくとも1層が、ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対する可塑剤量が、他層よりも5重量部以上多いことが好ましい。5重量部以上多いことにより、積層体中に柔軟な層が形成され、損失正接の温度依存性を達成することができる。5重量部未満であると、積層体中の柔軟層形成に著しい効果が観られず、遮音性能が充分ではない。

- 15 第2の本発明の合わせガラス用中間膜は、少なくとも1層が、平均重合度1500以上、アセタール化度60～85mol%、アセチル基量8～30mol%、かつ、アセタール化度とアセチル基量との合計75mol%以上のポリビニルアセタール樹脂であることが好ましい。

なお、第2の本発明におけるポリビニルアセタール樹脂の各成分の測定方法は第1の本発明におけるものと同様である。

- 20 上記平均重合度が1500未満であると、遮音性能が充分でなく、また、機械的強度も不十分なために、合わせガラスとしての耐衝撃性が劣る。

- 25 上記アセタール化度が60mol%未満であると、可塑剤との相溶性が劣り、この層のガラス転移温度は下がらず、低温域の遮音性能は向上しない。一方、アセタール化度は反応機構上、85mol%を超えることはできない。より好ましくは、63～70mol%である。

上記アセチル基量が8mol%未満であると、可塑剤との相溶性が劣り、層の遮音性能が充分に発揮されない。一方、30mol%を超えると、アルデヒドの反応率が著しく低下するので好ましくない。より好ましくは、10～24mol%である。

効率的に機械的強度が向上する。逆に、平均重合度が低い方の樹脂を、高い方の樹脂に数十%混合すると、重合度が高い樹脂のみから得られる膜の高温下での流動性が低下し、成形しやすくなる。重合度が低い樹脂が、可塑剤のような働きを示すからである。このため、平均重合度差が500未満であると、混合の効果が
5 みられない。

第2の本発明において、ポリビニルアルコール樹脂（A）とポリビニルアセタール樹脂（D）との平均重合度が500～3000であり、ポリビニルアルコール樹脂（B）とポリビニルアセタール樹脂（E）との平均重合度が3000～5000であることが好ましい。

10 平均重合度が500～3000のポリビニルアルコール樹脂（A）又はポリビニルアセタール樹脂（D）を用いることにより、得られる樹脂層の機械的特性が良好になり、しかもそれを用いた合わせガラスの遮音性能が広い温度範囲にわたり良好となる。500未満であると、得られる膜の機械的強度が著しく低下し、合わせガラスとしての耐衝撃性が思わしくない。一方、3000を超えると、高
15 温での流動性が高くなりすぎ、成形性が悪くなる。

平均重合度が3000～5000のポリビニルアルコール樹脂（B）又はポリビニルアセタール樹脂（E）と上記樹脂を混合することにより、たとえ低温側の遮音性能を確保すべく膜のガラス転移温度を低温に下げたとしても、その機械的強度は低下することがない。3000未満であると、混合による効果は全くない。
20 一方、5000を超えると、樹脂自体の製造が困難となり好ましくない。

混合の際、ポリビニルアルコール樹脂（A）又はポリビニルアセタール樹脂（D）に対しポリビニルアルコール樹脂（B）又はポリビニルアセタール樹脂（E）を5～30重量%混合することが好ましい。5重量%未満であると、混合の効果はめざましくなく、30重量%を超えると、混合の効果がほぼ同じになる
25 ため、多量混合の効果は見られない。

更に、遮音性よりもむしろ、中間膜としての力学物性等の取扱性を重視する層も設けることが好ましい。この層を形成するポリビニルアセタール樹脂としては特に限定されないが、アセタール化度は50mol%以上であることが好ましい。50mol%未満であると、可塑剤との相溶性が良くなく、合わせガラスにした

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

17

カスタブLA-57」等のヒンダードアミン系安定剤等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

上記酸化防止剤としては特に限定されず、例えば住友化学工業社製の商品名「スミライザーBHT」、チバガイギー社製の商品名「イルガノックス1010」等のフェノール系酸化防止剤等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

第1及び第2の本発明の合わせガラス用中間膜の積層方法の一例を説明する。

例えば、下記の種類の樹脂膜(X)及び(Y)を用意する。

樹脂膜(X)・・・ポリビニルアセタール樹脂(X1)100重量部と、可塑剤(X2)40重量部とを含むもの。

樹脂膜(Y)・・・ポリビニルアセタール樹脂(Y1)100重量部と、可塑剤(Y2)50重量部とを含むもの。

上記樹脂膜(X)／樹脂膜(Y)のように積層した態様、樹脂膜(X)／樹脂膜(Y)／樹脂膜(X)のように3層を積層した態様等が挙げられる。更に、樹脂膜(X)／樹脂膜(Y)／樹脂膜(X)／樹脂膜(X)の4層構造としてもよい。

これらの積層方法は任意であり、樹脂膜(X)と樹脂膜(Y)とを構成する、ポリビニルアセタール樹脂(X1)及びポリビニルアセタール樹脂(Y1)は同種であってもよく、異種であってもよい。同様に、可塑剤(X2)及び可塑剤(Y2)についても、同一であってもよく、異なってもよい。

また、樹脂膜(X)と樹脂膜(Y)との積層構成において、樹脂膜(X)／樹脂膜(Y)の片側にポリエステルフィルムを積層させることも可能である。例えば、樹脂膜(X)／樹脂膜(Y)／ポリエステルフィルム／樹脂膜(X)、樹脂膜(X)／樹脂膜(Y)／樹脂膜(X)／ポリエステルフィルム／樹脂膜(X)等の構成である。

第1及び第2の本発明の合わせガラス用中間膜の製膜方法としては特に限定されず、例えば、各層をそれぞれ別々に成形したのちこれらをガラス板の間に積層させる方法、各層を多層成形機を用いて一体成形させる方法等が挙げられる。

第1及び第2の本発明の合わせガラス用中間膜の膜全体の厚みとしては、通常

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

19

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

5 <実施例 1>

あらかじめ、平均重合度が2000のPVAに、平均重合度が3500のPVAを50重量%混合した。この混合されたPVAを用いて、ブチラール化度が63.6mol%、アセチル基量が14.3mol%のポリビニルブチラール樹脂を合成した。得られたポリビニルブチラール樹脂10.0重量部に対し可塑剤として
10 トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート(3GO)を60重量部混合し、これをミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機で150℃、30分間プレス成形して厚み0.7mmの樹脂膜を得た。得られた樹脂膜を合わせガラス用中間膜として用い、下記の方法にて合わせガラスを作製した。

合わせガラス用中間膜を一辺が300mmである正方形の厚み3mmのフロート板ガラス二枚で両側から挟着し、この未圧着挟着体をゴムバッグへ入れ、2.7kPaの真空度で20分間脱気した後、脱気状態のまま90℃のオーブンに移し、この温度を30分間保持した。こうして真空プレスにより仮接着した挟着体を、次いでオートクレーブ中で圧力1.2MPa、温度135℃で熱圧着し、透明な合わせガラスを作製した。

20

<実施例 2>

あらかじめ、平均重合度が2000のPVAに平均重合度が3500のPVAを30重量%混合した。この混合されたPVAより、ブチラール化度が63.3mol%、アセチル基量が14.3mol%のポリビニルブチラール樹脂を合成
25 した。この樹脂を用いて、実施例1と同様にして合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを作製した。

<実施例 3>

あらかじめ、平均重合度が2400のPVAに平均重合度が4200のPVA

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

21

せガラスを作製した。

＜比較例 5＞

5 あらかじめ、平均重合度が 2 0 0 0 の P V A に平均重合度が 3 5 0 0 の P V A を 5 0 重量%混合した。この混合された P V A より、ブチラール化度が 6 8 . 5 m o l %、アセチル基量が 0 . 9 m o l % のポリビニルブチラール樹脂を合成した。この樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを作製した。

10 ＜比較例 6＞

あらかじめ、平均重合度が 5 0 0 の P V A に平均重合度が 2 0 0 0 の P V A を 5 0 重量%混合した。この混合された P V A より、ブチラール化度が 6 3 . 5 m o l %、アセチル基量が 1 4 . 4 m o l % のポリビニルブチラール樹脂を合成した。この樹脂を用いて、実施例 1 と同様にして合わせガラス用中間膜及び合わせガラスを作製した。

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 6 で作製した合わせガラス用中間膜及び合わせガラスに対して、下記の方法で膜物性及び遮音性能を評価した。結果を表 1 に示した。

20

(1) 合わせガラス用中間膜の膜物性

作製した合わせガラス用中間膜の 1 1 0 ℃フロー粘度をフローテスター（島津社製、フローテスター C F T 5 0 0）にて測定し、評価を行った。

25 なお、表 1 中、フロー粘度が大きく膜物性が良好であるものを○、フロー粘度が小さく、膜物性が良好でないものを×と記載した。

(2) 合わせガラスの遮音性能

所定温度において合わせガラスをダンピング試験用の振動発生機（振研社製、加振機 G 2 1 - 0 0 5 D）により加振し、そこから得られる振動特性を機械イ

表 1

	ポリビニルアセタール樹脂			遮音性能 TL値(dB)				フロ-粘度 poise	成形性 その他
	PVAの重合度 (混合比)	ブチラール化度 mol%	アセチル基量 mol%	0°C	10°C	20°C	30°C		
実施例	1 2000(50重量%) 3500(50重量%)	63.6	14.3	36	37	35	33	1.85×10 ⁵ ○	○
	2 2000(70重量%) 3500(30重量%)	63.3	14.3	37	37	35	33	1.03×10 ⁵ ○	○
	3 2400(70重量%) 4200(30重量%)	63.3	14.4	36	36	34	33	1.99×10 ⁶ ○	○
比較例	1 2000 (100重量%)	63.7	14.3	36	37	35	34	3.75×10 ⁴ ×	○
	2 3500 (100重量%)	63.9	14.4	36	36	34	33	1.35×10 ⁶ ○	×
	3 2000(70重量%) 2800(30重量%)	64.1	14.4	37	36	35	33	5.33×10 ⁴ ×	○
	4 2800(70重量%) 3500(30重量%)	64.4	14.3	36	36	34	33	6.26×10 ⁵ ○	△
	5 2000(50重量%) 3500(50重量%)	68.5	0.9	22	23	28	32	1.97×10 ⁶ ○	○
	6 500(50重量%) 2000(50重量%)	63.5	14.4	36	35	34	33	5.46×10 ³ ×	○

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

25

トガラス 2 枚で両側からサンドイッチし、この未圧着サンドイッチ体をゴムバッグへ入れ、2.7 kPa の真空度で 20 分間脱気した後、脱気状態のまま 90℃ のオープンに移し、この温度を 30 分間保持した。こうして真空プレスにより仮接着したサンドイッチ体を、次いでオートクレーブ中で圧力 12 kg/cm²、
5 温度 135℃ で熱圧着し、透明な合わせガラスを作製した。

<実施例 5>

層 (A)、(B) の作製に、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-n-ヘプタノエート (3G7) を用いた。

10 層 (B) の作製に平均重合度が 2000 の PVA を用いたポリビニルブチラール樹脂を使用し、3G7 の添加部数を 58 重量部とした。これら以外は実施例 4 と同様にして合わせガラスを作製した。

<実施例 6>

15 層 (A)、(B) の作製に、可塑剤としてテトラエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート (4GO) を用いた。層 (A) の作製の際、ポリビニルブチラール樹脂への 4GO 添加部数を 40 重量部とした。これら以外は実施例 4 と同様にして合わせガラスを作製した。

20 <実施例 7>

層 (A)、(B) の作製に、可塑剤としてテトラエチレングリコールジ-n-ヘプタノエート (4G7) を用いた。層 (A) の作製の際、ポリビニルブチラール樹脂への 4G7 添加部数を 40 重量部とした。一方、層 (B) の作製に平均重合度が 2000 の PVA を用いたポリビニルブチラール樹脂を使用し、4G7 の
25 添加部数を 55 重量部とした。これら以外は実施例 4 と同様にして合わせガラスを作製した。

<実施例 8>

層 (A)、(B) の厚みを 0.4 mm とし、積層構成を層 (A) / 層 (B) の

これら条件のもと、動的粘弾性特性として、貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'') と、これらの比である損失正接 ($\tan \delta$) とを測定した。次に、得られた $\tan \delta$ の温度曲線からその最大値が示す温度を求め、これをガラス転移温度とした。

5

(耐熱性試験)

90℃に設定された恒温槽に、得られた合わせガラスを4週間放置後、ガラスエッジからの剥離 (ガラスと膜) 状態を観察した。評価は、エッジからの剥離量を読みとる方法で行った。剥離量が小さい程、耐熱性が優れることを表す。

10

(耐湿性試験)

合わせガラスを、50℃、95%RHに設定された恒温恒湿槽に4週間放置する。4週間後に合わせガラスを取り出し、エッジ部から白化した距離を読みとった。白化距離が短い程、その合わせガラスの耐湿性能は優れていることを表す。

15

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

29

<実施例 10>

(層 (A) の作製)

ポリビニルブチラール樹脂 (ブチラール化度 = 68.9 mol %, アセチル化度 = 0.9 mol %, 以下 PVB) に可塑剤としてトリエチレングリコールジエー
5 2-エチルヘキサノエート (3GO) を 39 重量部数 (樹脂 100 重量部に対し) 添加した。

これら混合物をミキシングロールで十分に混練し、混練物の所定量をプレス成形機により 150℃で 30 分間保持した。こうして厚み 0.2 mm の層 (A) を作製した。

10

(膜 (B) の作製)

あらかじめ平均重合度が 2000 のポリビニルアルコール (以下、PVA) 100 重量部に、平均重合度が 3500 の PVA を 25 重量部混合した。この混合された PVA を用いて、ブチラール化度が 64.5 mol %, アセチル化度が 1
15 4.3 mol % の PVB 樹脂を合成した。得られた PVB 樹脂 100 重量部に対し、可塑剤として 3GO を 60 重量部添加した。これら混合物をミキシングロールで十分に混練し、混練物の所定量をプレス成形機により 150℃で 30 分間保持した。こうして厚み 0.4 mm の層 (B) を作製した。また、これら樹脂と可塑剤の曇り点とを測定した。

20

(積層膜、及びそれを用いた合わせガラスの作製)

上記のように得られた層 (A) 及び層 (B) を、積層構成が層 (A) / 層 (B) / 層 (A) になるように重ねて、3 層中間膜を得た。

次いで、中間膜をそれぞれ 1 辺が 300 mm の正方形で、厚み 3 mm のフロートガラス 2 枚で両側からサンドイッチし、この未圧着サンドイッチ体をゴムバ
25 グへ入れ、2.7 kPa の真空度で 20 分間脱気した後、脱気状態のまま 90℃のオープンに移し、この温度を 30 分間保持した。こうして真空プレスにより仮接着したサンドイッチ体を、次いでオートクレーブ中で圧力 12 kg/cm²、温度 135℃で熱圧着し、透明な合わせガラスを作製した。

と同様にして合わせガラスを作製した。

<実施例 15>

層 (A) には、PVB樹脂 (ブチラール化度 = 68.9 mol %、アセチル化度 = 0.9 mol %) に可塑剤として、テトラエチレングリコールジ-n-ヘプタノエート (4G7) を 40 重量部 (樹脂 100 重量部に対して) 添加した樹脂膜を用いた。

層 (B) には次の樹脂膜を用いた。平均重合度が 1700 の PVA から合成した PVB樹脂 (ブチラール化度 = 64.5 mol %、アセチル化度 = 14.3 mol %) 100 重量部に対し、平均重合度が 4000 の PVA から合成した PVB樹脂を (ブチラール化度 = 64.5 mol %、アセチル化度 = 14.3 mol %) 42 重量部混合した。この混合された PVB樹脂に、可塑剤として 4G7 を 60 重量部 (樹脂 100 重量部に対し) 添加し、樹脂膜を作製した。

これら以外は、実施例 10 と同様にして合わせガラスを作製した。

15

<実施例 16>

層 (B) には次の樹脂膜を用いた。平均重合度が 1200 の PVA から合成した PVB樹脂 (ブチラール化度 = 64.5 mol %、アセチル化度 = 14.3 mol %) 100 重量部に対し、平均重合度が 3500 の PVA から合成した PVB樹脂を (ブチラール化度 = 64.5 mol %、アセチル化度 = 14.3 mol %) 100 重量部混合した。この混合された PVB樹脂に、可塑剤として 3GO を 60 重量部 (樹脂 100 重量部に対し) 添加し、樹脂膜を作製した。

これら以外は、実施例 10 と同様にして合わせガラスを作製した。

<比較例 9>

層 (A) 及び層 (B) に添加する可塑剤として 3GH を用い、層 (B) に、平均重合度が 1700 の PVA から合成した、ブチラール化度が 64.5 mol %、アセチル化度が 14.3 mol % の PVB樹脂を用いたこと以外は、実施例 10 と同様にして合わせガラスを作製した。

25

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

33

これを遮音性能の測定用試験片とした。遮音性能は、実施例 1 と同様の方法で測定した。

(動的粘弾性の測定)

- 5 実施例 4 と同様にして、 $\tan \delta$ を測定し、ガラス転移温度を求めた。

(高温下でのガラス板ずれ性)

- 10 得られた合わせガラスを垂直にし、一方のガラス板は固定し、他方のガラス板は垂直方向に自由に動けるよう支持した。この状態で 80℃ に設定された恒温槽に入れ、自由に動けるガラス板の垂直方向のずれ量を読みとった。評価は、恒温槽内で放置 1 週間後のずれ量を読みとった。この際、ずれ量が 3 mm 以内であれば、良好と判断した。

(ベーク試験)

- 15 130℃ に設定された恒温槽に、得られた合わせガラスを 2 時間放置後、合わせガラス周辺等の発泡状態を観察した。評価判断は、周辺エッジから 15 mm 以内に発泡が生じたものは合格、それ以外は不合格とした。また、合格した中でも、発泡数が合計 10 個以内は特に優れていると判断した。

◎：特に優れている

- 20 ○：合格

×：不合格

＜実施例 1 7＞

実施例 4 に記載の中間膜と、実施例 4 に記載の層（A）を形成する樹脂可塑剤組成物を厚さ 0.4 mm にプレス成形した膜とを、ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）として、東レ社製、「ルミラー S-10」（厚み 0.05 mm）を介して積層した。

このようにして得られた中間膜を用いて、合わせガラスを作製した。

＜比較例 1 4＞

比較例 7 に記載の中間膜と、比較例 7 に記載の層（A）を形成する樹脂可塑剤組成物を厚さ 0.44 mm にプレス成形した膜とを PET を介せず積層した。このようにして得られた中間膜を用いて、合わせガラスを作製した。

実施例 1 7 及び比較例 1 4 で作製した合わせガラス用中間膜及び合わせガラスに対して、実施例 1 と同様にして遮音性能の評価を行い、更に下記の方法で落球試験を行った。結果を表 4 に示した。

J I S R 3 2 1 2 に準拠した手法にて評価を行ったが、鋼球を落下させる高さを 0.25 m 単位で変化させ、合わせガラスの数の 50 % において鋼球の貫通が防げられる高さを求め、この時の鋼球とガラス板面との距離をもって「平均落球高さ」とした。従って、平均落球高さの数値が大きいほど、耐貫通性は優れていることを示している。

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

37

量が1.4重量部となるように添加混合した。このこと以外は実施例4と同様にして、三層構成の樹脂膜を作製し、これを用いて合わせガラスを作製した。

<実施例19>

- 5 層(B)の作製において、更に、金属酸化物微粒子としてATOを用いたこと以外は実施例5と同様にして合わせガラスを作製した。

<比較例15>

- 10 比較例7に記載の三層積層構成を中間膜として用いた。合わせガラスを作製する際、フロートガラスの代わりにITOを蒸着した熱線反射型ガラスを用いた。このこと以外は、実施例14と同様にして合わせガラスを作製した。

- 15 実施例18、19及び比較例15において作製した合わせガラス用中間膜及び合わせガラスに対して、実施例1と同様にして遮音性能の評価を行い、実施例4と同様にして動的粘弾性の測定を行い、更に下記の方法で性能試験を行った。結果を表5に示した。

(光学特性)

- 20 分光光度計(島津製作所社製「UV3100」)を使用して、合わせガラスの340~1800nmの透過率を測定し、JIS Z 8722、JIS R 3106、及びJIS Z 8701に準拠して380~780nmの可視光透過率 T_v 、340~1800nmの日射透過率 T_s を評価した。

(電磁波透過性)

- 25 KEC法測定(電磁波シールド効果試験)に準拠して、10~2000MHzの範囲の反射損失値(dB)を、通常の板厚3mmのフロートガラス単板と比較して測定し、上記周波数の範囲での差の最大値を ΔdB_{max} として評価した。

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

39

産業上の利用可能性

本発明の合わせガラス用中間膜は、上述のような構成からなるので、透明性、耐候性、衝撃エネルギー吸収性、ガラスとの接着性等の合わせガラスに必要な基本性能を損なうことなく、また、中間膜の成形性、及び、取扱性も損なうことなく、コインシデンス効果の緩和によってTL値の低下を防ぎ、かつ広い温度領域において優れた遮音性能を示し、適度な膜物性により合わせガラスとしたときの板ずれ、発泡を防止することができる。

5

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

41

4. 少なくとも1層は、ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対する可塑剤量が、他層よりも5重量部以上多いことを特徴とする請求の範囲第2又は3項記載の合わせガラス用中間膜。

5

5. 少なくとも1層は、ポリビニルアセタール樹脂が、平均重合度が1500以上であり、アセタール化度が60～85mol%、アセチル基量が8～30mol%、かつ、アセタール化度とアセチル基量との合計が75mol%以上であることを特徴とする請求の範囲第2、3又は4項記載の合わせガラス用中間膜。

10

6. 少なくとも1層は、ポリビニルアルコール樹脂(A)及びポリビニルアルコール樹脂(B)が混合されてなるポリビニルアルコール樹脂より得られるポリビニルアセタール樹脂(C)、並びに、可塑剤からなり、

15

前記ポリビニルアルコール樹脂(A)と前記ポリビニルアルコール樹脂(B)との平均重合度差は500以上であり、

前記ポリビニルアセタール樹脂(C)は、アセタール化度が60～85mol%、アセチル基量が8～30mol%、かつ、アセタール化度とアセチル基量との合計が75mol%以上である

ことを特徴とする請求の範囲第2、3、4又は5項記載の合わせガラス用中間膜。

20

7. 少なくとも1層が、ポリビニルアセタール樹脂(D)及びポリビニルアセタール樹脂(E)が混合されてなるポリビニルアセタール樹脂(F)、並びに、可塑剤からなり、

25

前記ポリビニルアセタール樹脂(D)とポリビニルアセタール樹脂(E)との平均重合度差は500以上であり、

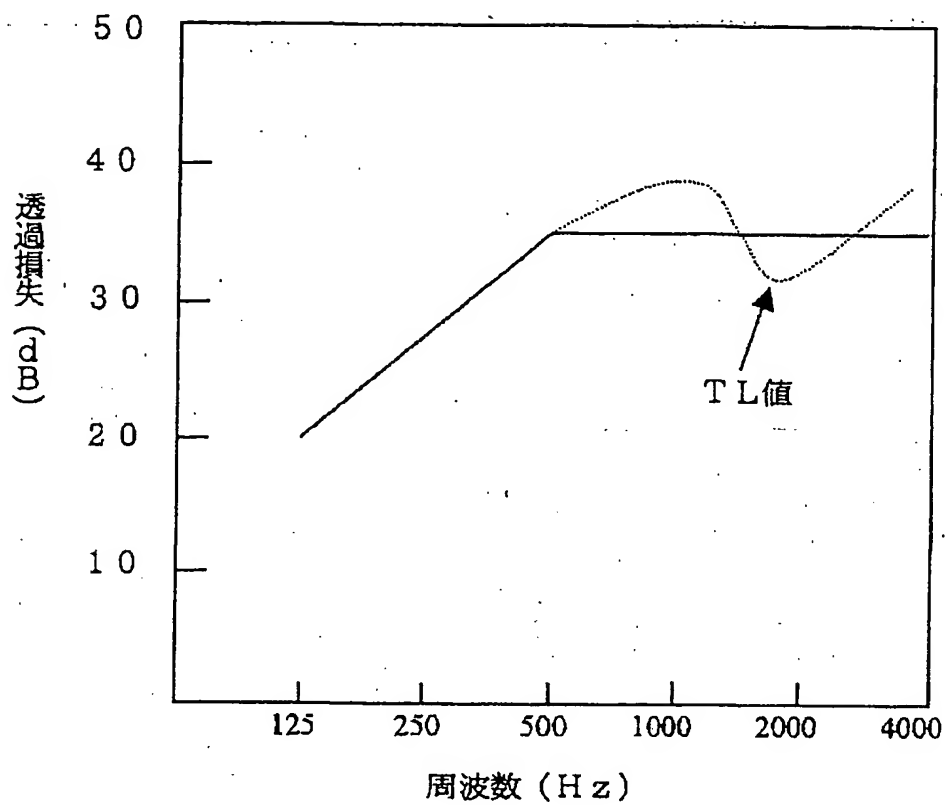
前記ポリビニルアセタール樹脂(F)は、アセタール化度60～85mol%、アセチル基量が8～30mol%、かつ、アセタール化度とアセチル基量との合計が75mol%以上であることを特徴とする請求の範囲第2、3、4又は5項記載の合わせガラス用中間膜。

WO 01/64598

PCT/JP01/01620

1/1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01620

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PY	JP, 2000-272936, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims (Family: none)	2-13
Y	JP, 10-36146, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims; Par. No. [0046] (Family: none)	4-13
Y	JP, 10-316454, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 December, 1998 (02.12.98), Par. Nos. [0029], [0030] (Family: none)	10-13
Y	US, 5567529, A (E. I. Du Pont de Nemours and Company), 22 October, 1996 (22.10.96), Claims & JP, 7-503414, A Claims & WO, 93/10973, A1	11-13

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/01620

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	月. 1994 (22. 03. 94), 特許請求の範囲, 【001 2】 (ファミリーなし) JP, 5-330864, A (積水化学工業株式会社), 14. 1	2-13
PY	2月. 1993 (14. 12. 93), 特許請求の範囲, 【002 3】 (ファミリーなし) JP, 2000-272936, A (積水化学工業株式会社), 3. 10月. 2000 (03. 10. 00), 特許請求の範囲 (フ	2-13
Y	ファミリーなし) JP, 10-36146, A (積水化学工業株式会社), 10. 2	4-13
Y	月. 1998 (10. 02. 98), 特許請求の範囲, 【004 6】 (ファミリーなし) JP, 10-316454, A (積水化学工業株式会社), 2. 1	10-13
Y	2月. 1998 (02. 12. 98), 【0029】, 【003 0】 (ファミリーなし) US, 5567529, A (E. I. Du Pont de Nemours and Compa ny), 22. 10月. 1996 (22. 10. 96), 特許請求の 範囲& JP, 7-503414, A, 特許請求の範囲& WO, 93 /10973, A1	11-13

This Page Blank (uspto)